

Japanese Patent Laid-open Publication No. HEI 9-192937 A

Publication date : July 29, 1997

Applicant : Res. Dev Corp. of Japan et al.

Title : SURFACE TREATING METHOD BY SUBMERGED ELECTRIC

5 DISCHARGE

(57) [Abstract]

[Problem to be solved] To achieve a surface treating method,  
based on electric discharge processing, which forms a coating  
10 layer having strong adhesive force and exhibiting excellent  
characteristics and condition on a metal surface of a  
cemented carbide or the like on which no coating layer could  
be conventionally formed with strong adhesive force.

[Solution] Using an electric-discharge electrode shaped out  
15 of a powder containing a powder of a hydrogen compound of  
a metal, a coating layer is formed on a surface of a target  
body by causing electric discharge between the electrode  
and the target body in a liquid containing carbon.

20 [Claims]

[Claim 1] A surface treating method based on submerged  
electric discharge, comprising the steps of:

preparing an electric-discharge electrode shaped out  
of a powder containing a powder of a hydrogen compound of  
25 a metal; and

forming a surface layer containing a compound of the metal on a surface of a target body by causing electric discharge between the electrode and the target body in a liquid in which carbon is present.

- 5 [Claim 2] A surface treating method based on submerged electric discharge, comprising the steps of:

preparing an electric-discharge electrode shaped out of a powder containing a powder of a hydrogen compound of a metal; and

- 10 forming a surface layer containing a compound of the metal on a surface of a target body by causing electric discharge between the electrode and the target body in a liquid in which a polymeric material producing carbon by thermal decomposition is present.

- 15 [Claim 3] The surface treating method based on submerged electric discharge according to any one of claims 1 and 2, wherein

the metal contained as the hydrogen compound in the electrode is a transition metal.

- 20 [Claim 4] A surface treating method based on submerged electric discharge, comprising the steps of:

- preparing an electrode shaped, for use in submerged electric discharge, out of a mixture of: a powder of a hydrogen compound of a metal; and a powder of another metal, a carbide, 25 a nitride, and a boride; and

forming a surface layer containing a compound having high hardness on a surface of a target body by causing electric discharge between the electrode and the target body in a liquid in which carbon is present.

5 [Claim 5] A surface treating method based on submerged electric discharge, comprising the steps of:

preparing an electrode shaped, for use in submerged electric discharge, out of a mixture of: a powder of a hydrogen compound of a metal; and a powder of another metal, a carbide,  
10 a nitride, and a boride; and

forming a surface layer containing a compound having high hardness on a surface of a target body by causing electric discharge between the electrode and the target body in a liquid in which a polymeric material producing carbon by  
15 thermal decomposition is present.

[Claim 6] The surface treating method based on submerged electric discharge according to any one of claims 2 to 5, wherein

the polymeric material producing carbon by thermal  
20 decomposition is a mineral fat or a vegetable fat.

[Claim 7] The surface treating method based on submerged electric discharge according to any one of claims 1 to 6, wherein

the electrode is shaped out of one or a combination  
25 of powders of zircon, vanadium, niobium, and tantalum, so

as to form a highly elastic surface layer on the surface of the target body by causing electric discharge between the electrode and the target body.

[Claim 8] The surface treating method based on submerged electric discharge according to any one of claims 1 to 7, wherein

the electrode is shaped out of a material to which a metal powder of the same kind as the target body is added, so as to improve characteristics and condition of the surface of the target body by causing electric discharge between the electrode and the target body.

[Claim 9] The surface treating method based on submerged electric discharge according to any one of claims 1 to 7, wherein

after forming the surface layer on the surface of the target body, secondary processing is done using a nonexpendable electrode so as to improve physical properties of the surface layer.

[Claim 10] The surface treating method based on submerged electric discharge according to claim 9, wherein

the nonexpendable electrode is any one of graphite, copper, tungsten, silver-tungsten, copper-tungsten, and tungsten carbide.

[Claim 11] The surface treating method based on submerged electric discharge according to any one of claims 1 to 10,

wherein

The target body is a nonferrous metal.

[Claim 12] The surface treating method based on submerged electric discharge according to any one of claims 1 to 10,

5 wherein

the target body is a super alloy.

[0027] In any one of the first to tenth inventions, the surface treating method based on submerged electric discharge  
10 according to an eleventh invention is such that the target body is a nonferrous metal.

[0028] In any one of the first to tenth inventions, the surface treating method based on submerged electric discharge according to a twelfth invention is such that the target  
15 body is a super alloy.

[0029]

[Embodiments of the Invention]

(First Embodiment of the Invention) The following will describe characteristic effects of the use of  $TiH_2$  shaped  
20 into an electrode by compression. From  $TiH_2$ , hydrogen starts separating at 300 °C and higher temperatures.  $TiH_2$  decomposes completely, since the surface of an electric discharge point is presumably at the boiling point of the material from the start to the end of electric discharge  
25 (normally, 0.1  $\mu s$  to 1000  $\mu s$ ). In decomposition, Ti and

decomposed hydrogen undergo chemical reactions having extremely strong activity. A hydride like  $TiH_2$  is an unstable compound and causes reactions having high activity as would be obvious from common knowledge about chemical changes. As hydrogen in nascent period hits the target surface, oxide film and the like which are present on the surface (oxides and the like are present on the surface of cemented carbides, steels, etc., may they be fine or coarse) are removed (cleaned).

[0030] Further, Ti adheres strongly to the target surface when deposited thereon because the element contains no oxide at all and strikes the target surface without losing activity. In addition,  $TiH_2$  is a brittle substance by nature and therefore broken into fine particles which are smaller than the natural grain size of  $TiH_2$  in the occurrence of electric discharge. For these reasons, if processed under the same electric conditions, Ti will produce a processed surface with better fineness than conventional WC-Co pressurized powder body. Ti produces 6-12  $\mu m$   $R_{max}$ , whereas conventionally the Fig. was 30-40  $\mu m$   $R_{max}$ .

[0031] Further, the initial target surface is a target metal material cleaned with hydrogen in nascent period. Once the entire surface is processed and coated with either Ti or TiC, the surface is either Ti or TiC (due to combination with carbon derived from the decomposition of oil). Here,

there exist no such conventional grains at all covered with Ti containing  $\text{TiO}_2$ , for example. Thus, the next and subsequently formed coatings constitute deposit layers which exhibit extremely strong adhesion. The coatings thereby adhere remarkably strongly to cemented carbides too. Wear test also proved that the wear resistance was epoch-making and had not been conventionally available. [0032] Incidentally, cemented carbides cannot be soldered by general arc soldering, but presumably can be made to adhere by electric discharge processing if the surface is cleaned, since in electric discharge processing, the electric discharge point is heated up to the boiling point of the material and the energy density is higher than in arc soldering by a factor of several hundreds.

[0033]

[Examples] (Example 1) Powder of  $\text{TiH}_2$  of grain sizes of 10  $\mu\text{s}$  or less is compressed and shaped under the following conditions: a diameter of 15 mm, load of 11.4 ton (about 6500  $\text{kg/cm}^2$ ), and thickness of about 5 mm. This is glued to a copper bar using a conductive adhesive for use as an electric-discharge-processing electrode. The process included only primary processing. A target material and a cemented carbide ( $\text{WC} + \text{TiC} + \text{Co}$  : GTi30 Mitsubishi Material) were subjected to electric discharge processing under the conditions detailed below, to form a deposit layer on the

surface.

(1) Process Conditions, Hardness, Processed Surface Roughness, Wear Test Result

1) Process Conditions: Electric Discharge Current  $I_p$   
5 = 3.5 A, Pulse Width  $t_p$  = 32  $\mu$ s, Process Time = 2 minutes,  
Polarity of Pressurized Powder Body Electrode (-)

2) Hardness, Processed Surface Roughness: Vickers  
Hardness  $H_v$  = 600-900 (Measurement Pressure = 10 g)

Deposit Layer Thickness = 13  $\mu$ m, Processed Surface  
10 Roughness = 10  $\mu$ mRz

3) Wear Test (Daletsu-type Pin Disk Scheme) Result:  
Ambience Air, Pin Shape  $\phi$  = 7.98 mm (0.5 cm<sup>2</sup>)

Push Force = 0.5 Kgf, Push Pressure = 1 Kgf/cm<sup>2</sup>, Abrasion  
Speed = 1 m/s, Disk Material SKH-3, Wear Test Distance =  
15 25 Km

Under these conditions, we achieved a wear of 0 mg.  
[0034] For comparison of results in wear test, the following  
is the wear of a cemented material.

Wear of Cemented Carbide (GTi30) with Ground Surface  
20 = 2.1 mg

Electric Discharge Coated Surface Using Titanium Metal  
Electrode = 0.7-1.5 mg

TiN + Ti<sub>2</sub>N (thickness 2  $\mu$ m) ion-mixed surface = 1.5  
mg

25 (Note: The resolution in measurement of wear taken



to 0.1 mg.)

These results are shown in Fig. 3. Here, we obtained hardness,  $H_v = 600-900$ , which was only as good as a quenched steel or a tempered steel. However, the wear resistance was remarkably high. A cemented carbide of a base material had a high hardness,  $H_v$ , of about 1500-1800. However, the cemented carbide whose surface was only ground wore as much as 2.1 mg as shown in the results.

[0035] (2) Analysis on Remarkable Improvement of Wear Resistance

1) Although no clear explanation exists at this moment as to why the wear resistance is so high while the hardness is low, the inventors infer as follows. A surface deposited using  $TiH_2$  powder article electrode by submerged electric discharge is composed of Ti and TiC and adheres to the cemented carbide surface of the base material without containing any oxides at all. In the reaction with the base material surface in the occurrence of electric discharge, the cemented surface can also be heated temporarily up to the boiling point of the material, and therefore, the deposited Ti and TiC can be diffused and fused to the base material side to some degree. From the interface with the base material to the surface of the deposit layer (in this case, about 13  $\mu m$ ), the composition is also Ti and TiC with no oxides at all, but adhesion is established. The Ti component, at the top

surface on the deposit layer, is oxidized into  $\text{TiO}_2$  in the air, but the inside remains unchanged and Ti is still active. [0036] Therefore, in a wear test, the top surface top wears and is removed when brought into contact with a disk material (SK-3). Thereafter, the disk material is fused to the Ti deposit layer side and removed, and attached and transferred to the target surface side. Originally, the target surface contains TiC too. We therefore presume that a disk material (SK-3) to which a little soft Ti surface is attached and transferred is attached and thereby provides protection. [0037] 2) In the case of giving the above analysis, we must also explain theoretical differences between the adhesion of an electroplated face and hydrogen produced by decomposition of a process liquid in electric discharge. In electroplating, the plating metal deposits on an cathode, in which case, the cathode surface is supposed to be cleaned by the hydrogen in nascent period produced by decomposition of the plating aqueous solution; however, the plating does not have good adhesion. Rather, it is known that the base material and the plating surface become brittle due to the brittleness of hydrogen. It would be appropriate to think that this is because the plating metal cannot be fused and diffused to the base material due to insufficient temperature and pressure, although the surface may be cleaned in plating too.

[0038] 3) In the case of the process oil being decomposed in electric discharge processing, the oil separates into carbon and hydrogen; since more carbon than hydrogen deposits on the anode side, hydrogen may strike cathode and perform cleaning. These effects are not ignorable. Admitting that if a WC and Co pressurized powder body is deposited on a steel surface, the resultant deposit layer shows remarkably strong adhesion, the pressurized powder body deposited on a cemented carbide surface, however, did not produce strong adhesion. Moreover, using a electrode shaped out of simple a titanium powder pressurized powder body, we could not find conditions under which good deposition is made on a steel material. From these results of experiments, we conclude, based on the fact that deposition could not made on the cemented carbide using the hydrogen produced by decomposition in submerged electric discharge, that it is impossible to go so far as to reduce materials, such as titanium powder, whose surface is covered with oxide film.

[0039] (Example 2) Now, the following will describe results of experiments of electric discharge using a  $TiH_2$  pressurized powder body electrode under different electric conditions. The process included only primary processing.

(1) Different Electrode Polarity

The  $TiH_2$  pressurized powder body was shaped under the same conditions as in Example 1.

1) Hardness, Hv, of Target Surface = 670-900  
(Measurement Pressure 10 g) when Polarity of Pressurized  
Powder Body Electrode (-), Electric Discharge Current  $I_p$   
= 10 A, Pulse Width  $\tau_p$  = 32  $\mu$ s, and Process time = 5 minutes.

5        2) Hardness, Hv, of Target Surface = 1450-1550  
(Measurement Pressure 10 g) when Polarity (+) of Pressurized  
Powder Body Electrode, and the same electric conditions as  
above.

From 1), 2), a change in polarity changes hardness.  
10    [0040] (2) Large Electric Discharge Current, Very Small Pulse  
Width

Electric Discharge Current  $I_p$  = 45 A, Pulse Width  $\tau_p$   
= 0.5  $\mu$ s

Process Time = 2 minutes, Polarity of Pressurized  
15 Powder Body Electrode (-)

Hardness, Hv, of Target Surface = 2000-3000  
(measurement pressure 10 g)

Hardness, Hv, of Target Surface = 1300-2000  
(measurement pressure 50 g)

20        Deposit Thickness 2  $\mu$ m, Processed Surface Roughness  
6  $\mu$ mRz

The fact that the hardness is high when the measurement  
load is small and low when large indicates that there is  
a tendency that the surface is hard and the inside is a little  
25 soft and that the hardness varies with depth. It is believed

that this imparts resistance to thermal expansion and impact in practical use.

[0041] (3) Based on the results of (1), (2), there exists a process in which those conditions in (1)-1) are applied first and then those in (2), to provide a unit which greatly varies the hardness with depth: the hardness is extremely high at the surface and decreases inside with depth to sufficient values. An alternatively unit is a method to alter the electrode polarity between positive and negative.

10 [0042] (Example 3) Now, the following will describe results of experiments of surface treatment of steel materials by means of electric discharge using a  $\text{TiH}_2$  pressurized powder body electrode.

(1) Using a  $\text{TiH}_2$  pressurized powder body electrode, 15 surface treatment (primary processing only) was done on a steel material (SK-3) by means of electric discharge under the same conditions as in Example 1.

Electric Discharge Current  $I_p = 3.5 \text{ A}$ , Pulse Width  $\tau_p = 32 \mu\text{s}$ , Process Time = 5 minutes

20 Hardness, Hv, of Target Surface = 900-1000  
(measurement pressure 10 g)

Deposit Thickness  $47 \mu\text{m}$ , Amount of Wear in Wear Test 0 mg

(2) A steel material (SK-3) was processed under the 25 same conditions as in Example 3-(1), and thereafter secondary

processing was done using a graphite electrode. For the secondary processing, conditions were: Electric Discharge Current  $I_p = 3.5$  A, Pulse Width  $\tau_p = 4$   $\mu$ s, Process Time = 5 minutes, Polarity of Graphite Electrode (-), and Hardness, Hv, of Target Surface = 1600-1750.

These show that secondary processing increased hardness by extremely large amounts. A secondary processing using a copper electrode increased hardness similarly.

[0043] This is because due to the secondary processing, while no new Ti or TiC is deposited, the carbon produced from decomposition of process oil is bound with residual Ti in the coating layer, with TiC accounts for an increased portion of the coating layer.

[0044] (Second Embodiment of the Invention) The embodiment uses an electrode shaped out of a pressurized powder body in which  $TiH_2$  is mixed with another metal, carbide, nitride, and boride. To enhance the excellent characteristics of  $TiH_2$ , many experiments were conducted using electrodes shaped out of pressurized powder bodies in which  $TiH_2$  was mixed with:

(1) Metals, such as Ta, Nb, V, Zr, which can be a carbide in submerged electric discharge;

(2) Carbides, such as TiC, TaC, NbC, VC, BC, and  $B_4C$ ;

(3) Nitrides, such as TiN, hBN, and CBN;

(4) Boride, such as  $\text{TiB}_2$ , boric acid  $\text{H}_2\text{BO}_3$ , borax  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; and

(5) yttria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ).

Typical mixtures will be described below: namely, a  
5 mixture containing  $\text{TiB}_2$ , that containing  $\text{TiN}$ , and that  
containing both  $\text{TiB}_2$  and  $\text{TiN}$ .

[0045] Among the findings, only the primary processing  
produced hardness at least as good as that of cemented carbide.  
The secondary processing using a graphite electrode or the  
10 like (including electrodes made of copper, tungsten, or the  
like) further improved the hardness which was highest at  
the surface and decreased with depth. The surface was half  
as hard as diamond (as hard as CBN: Hv is 5000 or more).

[0046] (Example 4) Electrode Material:  $\text{TiH}_2 + \text{TiB}_2$  (7:3 by  
15 weight)

1) Only the primary processing was conducted under  
the same pressurized powder body pressurization conditions,  
etc. as those in Example 1.

Other electric conditions are:  $I_p = 5.5 \text{ A}$ ,  $\tau_p = 32$   
20  $\mu\text{s}$ , and Process Time = 5 minutes. Results were hardness  
 $\text{Hv} = 1850\text{--}2500$  (load = 10 g), thickness = 24–28  $\mu\text{m}$  and hardness  
 $\text{Hv} = 1650\text{--}2500$  (load = 50 g).

A wear test was conducted similarly to Example 1, the  
target surface wore 0 mg. The cutting and front faces of  
25 a cemented tool (UTi20 of Mitsubishi Material) was treated

by the electric discharge for 2 minutes and cut using a lathe to examine the suitability to cutware. Results showed that, under the following cutting conditions, those which had been subjected to the treatment had 1.9 times as long a life as those which had not.

[0047] Under the electric conditions of  $I_p = 8 \text{ A}$ ,  $\tau_p = 8 \mu\text{s}$ , and process time = 5 minutes and the following cutting conditions, those which had had 2.8 times as long a life as those which had not.

10        Cutting conditions: S45C as cut material, Depth of Cut = 0.5 mm, Feed = 0.3 mm/rev, Cutting Rate = 160 m/min, Dry-cutting

Estimation of lifetime: Wear breadth of front face at a cutting distance of 7 km (generally termed VB)

15    [0048] 2) After the primary processing, electric conditions was carried out for 5 minutes using a graphite electrode under the following electric conditions.

Electric Conditions:  $I_p = 3.5 \text{ A}$ ,  $\tau_p = 4 \mu\text{s}$ , process time = 5 minutes, hardness  $H_v = 2100-5100$  (load 10 g),  
20    pressurized powder body electrode (-)

$H_v = 1500-3000$  (load 50 g), thickness 32-36  $\mu\text{m}$

Hardness  $H_v$  of 5000 is only second highest to diamond which has a  $H_v$  of 10000, and equivalent to CBN which has 5000. In this case also, the hardness decreases with depth:  
25    the article is extremely hard at the surface and becomes



increasingly less hard when distanced from the surface. The surface hardness, together with elasticity, renders the article extremely useful.

[0049] (Example 5)

5        Electrode material:  $\text{TiH}_2$  +  $\text{TiN}$  (7:3 by weight)

1) Primary Processing Conditions:

Electric conditions:  $I_p = 5.5 \text{ A}$ ,  $\tau_p = 32 \mu\text{s}$ , process time = 5 minutes

Hardness  $H_v = 1050-1800$  (load 10 g), electrode (-)

10        With only the primary processing, the hardness is the highest, only second to that when  $\text{TiB}_2$  is mixed.

2) After the primary processing, secondary processing was carried out using a graphite electrode. Resultant hardness:  $H_v = 1700-2300$ .

15    [0050] (Example 6)

Electrode materials were  $\text{TiH}_2$ ,  $\text{TiB}_2$ , and  $\text{TiN}$  at a rate of 2:1:1.

1) Hardness when only primary processing is carried out

20        Same process conditions as in Example 1: process time = 5 minutes

hardness  $H_v = 2000-2300$  (load 10 g)

thickness 12-18  $\mu\text{m}$

2) A secondary processing is carried out using a  
25    graphite electrode.

Same process conditions as in Example 1: process time  
= 5 minutes

hardness Hv = 2550-6050 (load 10 g)

thickness 14-18  $\mu$

5 If the measurement load is raised to 50 gr, Hv decreases  
to about 1800, so the hardness obviously decreases with  
depth.

[0051] (Embodiment 3 of the Invention) The foregoing  
embodiments aimed at better wear resistance. Although the  
10 primary processing using a  $\text{TiH}_2$  pressurized powder body did  
not produce very high hardness, results showed that wear  
resistance was high, probably because adhesion is extremely  
low. Further, when adding  $\text{TiB}_2$  and the like, the article  
exhibit high hardness and wear resistance. If the hardness  
15 is too high and raises a possibility of cracking due to  
brittleness, adding Nb, Ta, or  $\text{NbC}$ ,  $\text{TaC}$ , or the like is thought  
to be useful to impart elasticity. (This fact is known to  
in the field of super hard tools. )

[0052] Adding about 10 % Ta, Nb, or V to  $\text{TiH}_2$  and the treatment  
20 was done under the same conditions as in Example 1. The  
addition did not improve hardness: Hv = 600-700 for Ta, Nb  
and 900 for V. However, hitting the surface with, for example,  
a hammer did not cause the article to break, so the article  
seemed to have improved elasticity. Thickness was 10-20  
25  $\mu\text{m}$  for 5-minute treatment, and the layer was deposited in

a stable treatment state.

[0053] Nb, TaC, VC, and the like were added in the experiments at a weight ratio of about 10 %, because these elements are thought to be useful to improve elasticity in discontinuous cutting with cutting tools. Results showed that hardness Hv was about 900-1050 and did not improve much. But a 5-minute treatment stably deposited a layer having a thickness of about 20  $\mu\text{m}$  to 30  $\mu\text{m}$ . The resultant layer was strong against hit and other kinds of impact.

10 [0054] (Embodiment 4 of the Invention) As detailed above, it became clear that the addition of  $\text{TiH}_2$ , as a pure substance, or additionally  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{TiN}$ , etc. improved the hardness of the deposit layer on the surface.  $\text{TiH}_2$  adheres strongly to the target material, because nascent period hydrogen ions  
15 created by decomposition of a hydride has a function to reduce the deposit surface and also because the Ti produced by the decomposition is extremely activity, as detailed in the Embodiments of the Invention above. Another possible reason is that in the process of electric discharge, Ti  
20 decreases in size to the level of particles and comes to have increased effective area for contact with the base material. The Ti particles is also unique in that they form a fine deposited structure and improves the processed surface roughness.

25 [0055] Applying these principles, metal hydrides can be used

in surface treatment. Those hydrides that we consider as applicable in surface treatment include:  $ZrH_2$ ,  $VH$ ,  $VH_2$ ,  $NbH$ ,  $TaH$ ,  $FeTiH_2$ ,  $LaNi_5H_6$ ,  $TiMnH_2$ , and  $NaBH_4$ .

We conducted an experiment on  $ZrH_2$  as a sample of the  
5 hydrides and will describe the experiment as Example 6. Zr has excellent thermal and corrosion resistance and used as velocity moderator for thermal neutrons in atomic reactors. Zr is used in cutting tools, bearings, parts of thermal engines which are required to be thermal wear resistant,  
10 pumps parts, etc.

[0056] (Example 7)  $ZrH_2$  powder was fabricated into a pressurized powder body under the same conditions as in Example 1 (compress pressure =  $6,500 \text{ Kg/cm}^2$ ), and fabricated with respect to a steel material SK-3 under the conditions  
15 of  $I_p = 5.5 \text{ A}$ ,  $\tau_p = 32 \mu\text{s}$ , so as to deposit in an extremely stable process state. After a 5-minute treatment, thickness =  $8-10 \mu\text{m}$ , hardness  $H_v = 660-690$ . Although the hardness was not very high, it showed high sufficiently high wear resistance. If a high level of hardness is required,  
20 conducting secondary processing using a graphite electrode or the like increases hardness. For the secondary processing, electric conditions were:  $I_p = 3.5 \text{ A}$ ,  $\tau_p = 4 \mu\text{s}$ , graphite electrode (-), and resultant hardness  $H_v = 1350-2000-2350$ .

25 [0057] (Embodiment 5 of the Invention) In some cases a highly

wear resistant surface or the like is needed on aluminum, zinc, or steels (especially, soft steels) surfaces, although the wear resistant surface is not necessarily very hard. Surfaces of wear resistant parts in aluminum engines in the case of aluminum, molds shaped out of zinc in the case of zinc, mechanical parts made of soft steels, although not necessarily very hard, need to have an increased level of wear resistance in some occasions. If  $TiH_2$  powder is mixed with powder of the metal to be surface-treated for use to fulfill these purposes, a surface coating is formed which has a strong adhesive force and hardness higher than the base material. A concrete example will be given in which a layer is formed on aluminum by the use of  $TiH_2$  and Al pressurized powder body electrode.

[0058] (Example 8) A pressurized powder body electrode was used of an aluminum die-cast material containing a 1% target base material Si and  $TiH_2$  and Al at a ratio by weight of 7:3. When current  $I_p$  = about 5 A,  $\tau_p$  = about 32  $\mu s$ , hardness  $H_v$  = about 400-600. When  $I_p$  = about 20 A,  $\tau_p$  = about 260  $\mu s$ ,  $H_v$  = 1400 was achieved at the layer top. Treating with zinc with respect to this electrode composition produced similar results.

[0059] (Embodiment 6 of the Invention) Some nonferrous metals are termed super resistant alloys (super alloys). Electric-discharge surface treatment technology is

applicable to these materials. A material containing Ti, 6-% Al, and 4-% V has about 100 kg/mm<sup>2</sup> tensile strength and, and its Vickers hardness Hv = about 260. This was surface-treated using a ZrH<sub>2</sub> pressurized powder body electrode, and fabricated using a electrode having an area of 1.7 cm<sup>2</sup> under the conditions of Ip = 5.5 A, tp = 32 μs. Results showed that hardness Hv = 660-690, thickness = 10 μm. A secondary processing using a graphite electrode produced Hv = about 1350-2000. In this process, coating a Ni- Al-Ti-Nb-Ta alloy by electric discharge produced similar results.

[0060] In this invention detailed so far, the target material (the material which sits opposite to an electrode and creates electric discharge) may be steels and special steels, cemented carbides, cermets, aluminum and its alloys, zinc and its alloys, copper and its alloys, and super heat resistant alloy (also termed super alloys) chiefly composed of Ni, Co, and the like, as well as so-called nonferrous materials and nonferrous alloys.

[0061]

[Effects of the Invention] As detailed so far, a deposit layer having a thickness of about 2 μm to about 40 μm and exhibiting strong adhesive force can be formed on the surface of steels, cemented carbides, etc. by submerged electric discharge using a pressurized powder body is formed from

Ti, Zr, V, Nb, Ta, or another similar metal or a hydride. The deposit layer is highly wear resistant and has better processed surface roughness than another example (WC + Co) treated under the same electric conditions: the roughness  
5 was 1/2 to 1/3. Further, adding  $TiB_2$ , TiN, TiC, TaC, NbC, VC, etc. to the hydride to increase hardness can further increases hardness. Adding Ta, Nb, V metals as pressurized powder body components improves elasticity. Carrying out secondary processing using a graphite electrode, copper  
10 electrode, etc. increases hardness by not less than 50 % to 200 %.

[Brief Explanation of Drawings]

[Fig. 1] Drawings showing principals of primary processing and secondary processing using an electrode made of a  
15 pressurized powder body which is a mixture of WC and Co.

[Fig. 2] Photomicrographs showing a cross-section of a processed layer of the target material after the primary and secondary processing using a pressurized powder body electrode.

20 [Fig. 3] Drawings comparing results of wear tests.

[Numerals]

1 electrode, 2 base material

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-192937

(43) 公開日 平成9年(1997) 7月29日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

B 2 3 H 9/00

識別記号

庁内整理番号

F I

B 2 3 H 9/00

技術表示箇所

A

審査請求 未請求 請求項の数12 OL (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平8-5560

(22) 出願日

平成8年(1996) 1月17日

(71) 出願人 390014535

新技術事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71) 出願人 000173289

斎藤 長男

愛知県春日井市岩成台9丁目12番地12

(71) 出願人 591135853

毛利 尚武

愛知県名古屋市天白区八事石坂661-51

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(74) 代理人 弁理士 宮田 金雄 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液中放電による表面処理方法

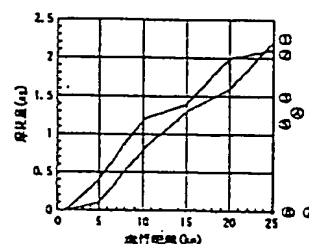
(57) 【要約】

【課題】 従来、強固な密着力を持った被覆層を形成することが出来なかった超硬合金などの金属表面に、密着力が強固でかつ優れた性状を持った被覆層を形成する放電加工を用いた表面処理方法を得る。

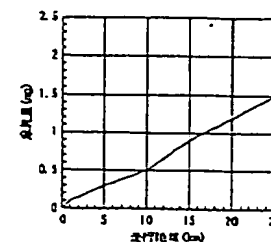
【解決手段】 金属の水素化合物粉末を含んだ粉末を成形したものを放電電極として用い、電極と被加工物間に炭素の存在する液中で放電を発生させ、被加工物表面に被覆層を形成する。

摩擦摩耗試験結果

(a) 放電 (超硬材 GTI30)



(b) イオンミキシング (超硬材 GTI30)  
TiN + Ti2N 膜厚 2 μm  
硬度 HV3500 程度  
—— Ion-mixing



- ①② 新加工した表面処理面
- ③③③ Ti 合金電極による放電処理によるもの
- ④ TiH<sub>2</sub> 正粉体電極による放電処理によるもの
- ⑤ TiH<sub>2</sub> + TiB<sub>2</sub> 正粉体電極による放電処理によるもの

摩擦試験条件

摩擦試験 (大皿式ピンディスク方式)

ピン形状: 7.98mm φ (0.5cm)

押付け力: 0.5kgf によって押付け圧力 1kg/cm<sup>2</sup>

摩擦速度: 1m/s

ディスク材: SK-3

雰囲気: 大気中



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属の水素化合物粉末を含む粉末を成形したものを放電電極として用い、炭素の存在する液中で上記電極と被加工物間に放電を発生させ、上記被加工物表面上に上記金属の化合物を含む表面層を形成することを特徴とする液中放電による表面処理方法。

【請求項2】 金属の水素化合物粉末を含む粉末を成形したものを放電電極として用い、熱分解して炭素を生ずる高分子材料の存在する液中で上記電極と被加工物間に放電を発生させ、上記被加工物表面上に上記金属の化合物を含む表面層を形成することを特徴とする液中放電による表面処理方法。

【請求項3】 請求項1または2いずれかに記載の液中放電による表面処理方法において、水素化合物として電極に含まれる金属が遷移金属であることを特徴とする液中放電による表面処理方法。

【請求項4】 金属の水素化合物粉末に他の金属、炭化物、窒化物、ほう化物粉末を混合して成形したものを液中放電の電極として用い、炭素の存在する液中で上記電極と被加工物間で放電を発生させ、上記被加工物表面上に高硬度の化合物を含む表面層を形成することを特徴とする液中放電による表面処理方法。

【請求項5】 金属の水素化合物粉末に他の金属、炭化物、窒化物、ほう化物粉末を混合して成形したものを液中放電の電極として用い、熱分解して炭素を生ずる高分子材料の存在する液中で上記電極と被加工物間で放電を発生させ、上記被加工物表面上に高硬度の化合物を含む表面層を形成することを特徴とする液中放電による表面処理方法。

【請求項6】 請求項2または5いずれかに記載の液中放電による表面処理方法において、熱分解して炭素を生ずる高分子材料が鉱物性油脂もしくは植物性油脂であることを特徴とする液中放電による表面処理方法。

【請求項7】 請求項1ないし6いずれかに記載の液中放電による表面処理方法において、電極材料にジルコン、バナジウム、ニオブ、タンタルの粉末を1種もしくは複合して加えたものを成形して電極として用い、この電極と被加工物間で放電を発生させ、上記被加工物表面上に高靱性の表面層を形成することを特徴とする液中放電による表面処理方法。

【請求項8】 請求項1ないし7いずれかに記載の液中放電による表面処理方法において、被加工物と同種の金属粉末を加えたものを成形して電極として用い、この電極と被加工物間で放電を発生させ、上記被加工物の表面の性状を向上することを特徴とする液中放電による表面処理方法。

【請求項9】 請求項1ないし7いずれかに記載の液中放電による表面処理方法にて被加工物表面に表面層を形成した後、非消耗電極を用いて2次加工を行い、上記表面層の物性を向上させることを特徴とする液中放電による

表面処理方法。

【請求項10】 請求項9記載の液中放電による表面処理方法において、非消耗電極がグラファイト、銅、タングステン、銀タングステン、銅タングステン、タングステンカーバイドの何れかであることを特徴とする液中放電による表面処理方法。

【請求項11】 請求項1ないし10いずれかに記載の液中放電による表面処理方法において、被加工物が非鉄金属であることを特徴とする液中放電による表面処理方法。

【請求項12】 請求項1ないし10いずれかに記載の液中放電による表面処理方法において、被加工物が超合金であることを特徴とする液中放電による表面処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、金属材料や導電性セラミックス材料の上に、耐摩耗性あるいは耐蝕性の著しく高い材料を高い密着度の基に堆積コーティングする技術に関するもので、金型、工具、もしくは機械部品等に優れた上記の特性を与える表面処理技術に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 液中放電によって金属材料等の表面を堆積コーティングして、耐蝕性・耐摩耗性を与える技術は、既に我々によって特許出願され公知となっている。それらの公知となった技術の骨子は次の通りである。

(1) WCとCoの粉末を混合して圧縮成形した電極で液中放電を行う。この時一度堆積加工を行った後、別の電極（例えば銅電極、グラファイト電極）によって、再溶融放電加工を行って、より高い硬度と高い密着性を得る方法である。

(2) チタン（以下Ti）のように加工液が熱分解して発生する炭素と高温化学反応を起こし、TiがTiC（チタンカーバイド）となって極めて高硬度の物質となって、堆積コーティングさせる液中放電表面処理方法である。この時、Co（コバルト）のようなバインダーとなりうる金属を圧縮成形材料の中に添化している。

【0003】 以下、従来技術について図1を用いて説明する。WC-Co（タングステンカーバイド-コバルト）の混合圧粉体電極を用いて、被処理材料（母材S50C）に液中で放電加工を行い堆積させる（1次加工）。次いで銅電極のような、それほど消耗しない電極によって再溶融加工（2次加工）を行う。1次加工の堆積のままでは、組織は硬度もHv=1410程度であり、また空洞も多かったが、2次加工の再溶融加工によって被覆層の空洞がなくなり、硬度もHv=1750と向上している。（図2）

【0004】 これらの方法は鋼材に対しては高い密着度の基によく堆積し、同一成分のWC+CoまたはTiC

+Coの焼結超硬合金よりは、50%程度高い硬度を示す。例えばWC70, Co30の通常の超硬合金工具の硬度はHv=850~950であるが、これと同一成分からなる超硬合金の放電加工処理表面では2次加工終了後でHv=1710である。

【0005】しかしながら従来方法においては、超硬合金バイトのような焼結材料の表面には、強固な密着力を持った被覆層を形成することは困難であり、さらに被覆層の付着強度にも大きなバラツキがある。

【0006】従来技術が鉄鋼表面には被覆層をよく堆積するが、超硬合金などの表面には被覆層を強固に堆積できない理由を述べる。ここでは、Ti及びその混合物による堆積コーティングが、この発明の主要な項目になるので、Tiについて、これらの現象を述べることにする。

【0007】Tiは、融点が1800℃、沸点は3000℃以上の金属である。常温で空気中にある状態では、薄い緻密な酸化被膜(Ti-O<sub>2</sub>)に覆われており、化学的にも安定である。これは、アルミニウムが緻密な酸化膜Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に覆われているのと似ている。そこでTiの粉末を圧縮成形して放電加工の電極(以下圧粉体電極という)として使用すると次のような現象を生ずる。放電が電極面と被処理面との間に生ずると、放電点は材料の沸点となり、同時に加工液(この場合鉱物性油)は気化熱分解爆発を起し、高温になっている放電点の物質は、飛散する。飛散物質は対極の被加工物の被処理面に射突し、そのうち普通50%程度が堆積する。

【0008】Tiは空気中で薄い酸化被膜を形成してはいるが放電は発生する。この理由は、この酸化被膜が非常に薄い物であり絶縁破壊を起こし易いからである。放電発生は絶縁破壊によって生起するものであり、電圧を高くとるか、極間距離を短くとれば、極間に生ずる電位傾度(V/cm)が高くなり、絶縁破壊を起こし放電発生に至るものである。このことは、高圧送電線がコロナ放電を起こしたり、薄い酸化膜であればトンネル電流が流れることから理解される。ただし、このように電位傾度を高くするために、極間距離を小さくすれば、放電が発生して溶融金属が放電圧力によって盛り上がってきて、電極母体、もしくは被処理体母体より離れる前に相手極と接触すれば、極間短絡と云う放電の停止状態が起こる。要するに放電加工の不安定な現象が起こり得る。Ti電極、Ti圧粉体電極は放電加工が不安定であることは、我々が既に経験しているところである。

【0009】このTiが射突する過程、及び被処理面に

(1) 粒体が球であると仮定した場合

$$\text{表面積} \quad S = \pi \cdot d^2$$

$$\text{粒体の体積} \quad V = \pi \cdot d^3 / 6 \quad (\text{但し } d \text{ は粒体の直径})$$

$$\text{表面積と体積の比} \quad S/V = 6/d$$

(2) 粒体が立方体であると仮定した場合

$$\text{表面積} \quad S = 6 \cdot d^2$$

堆積して表面が次の射突で覆われるまでの間に、加工油が分解して生成した炭素と高温のチタンとが化学反応を起こし、その一部がTiCとなる。この場合に被処理材料が鋼材のようにTiと合金を作り易く、また融点が超硬合金等に比べ比較的低いもの(例えば鉄鋼では、融点1560℃、沸点2500℃)に対しては、射突する際によく母材に溶け込み、あるいは付着することによって堆積する。

【0010】一度堆積したものに対して、同じ電極もしくは別の電極によって電極極性や放電電気条件を変えて、2次加工を行えば、はじめの堆積によって生じた空洞を再溶融によってつぶし、密度の高い堆積コーティングができることは、既出願に述べているとおりである。念のため、図2にそのはじめに堆積した層(1次加工)と2次加工による組織の顕微鏡写真を示す。

【0011】ところが、被処理材料が超硬合金(WC+Co, WC+Co+TiCの焼結合金)等に対しては、前記のTi粉末の圧縮成形したものは、堆積したとしても、非常に剥離しやすく殆どは堆積しない。このことを理解するには、金属材料の溶接現象から推論してみるのがよい。鉄鋼等はアーク溶接が可能である。超硬合金同志はアーク溶接は不可能である。また超硬合金と鉄鋼等とのアーク溶接も不可能である。しかし、鉄鋼のアーク溶接に於いても、材料表面が酸化している場合は、溶接が不可能なので、溶接棒や溶接線材には酸化防止のフラックスを使用することが常識となっている。また、アルミニウムのように融点の低いものであっても、通常の状態ではアーク溶接が困難なものもある。その理由はアルミニウムの表面には空気中で薄い酸化アルミニウムの緻密な膜が常に生成して覆っているからであり、これを超音波振動のようなもので破壊すれば、溶接が可能であることが知られている。

【0012】以上の溶接現象から、Tiの圧粉体電極によって、超硬合金の表面に射突によっても堆積しない理由を説明する。Tiの粉末表面が薄い酸化被膜(TiO<sub>2</sub>)に覆われているため、これが堆積層と母材金属との接合を阻害していると考えられる。すなわち、Tiの粉末は粒度が小さくなればなるほど、表面積の割合が体積に比べて大きくなるから、酸化物の表面に占める割合が増加することになる。これは溶接に於ける酸化された表面あるいは、付着している酸化物の量を著しく大きく作用させた場合に似ている。このことを次に示す。

【0013】粒体の表面積と体積との割合を求めてみる。

$$\begin{aligned} \text{粒体の体積} & V = d^3 \text{ (但し } d \text{ は一辺の長さ)} \\ \text{表面積と体積の比} & S/V = 6/d \end{aligned}$$

以上の考察から、粒子が小さければ小さいほど、表面積の割合が増加することがわかる。これより、表面が酸化膜等で緻密に覆われている場合には、粒子が小さいほど、酸化膜による影響を受けることになる。また、超硬合金が融点が高いということも溶接接合を難しくしていると考えられる。融点が高いと溶接融合部が流動しにくくなるためである。これに対し、鉄鋼では溶接融合部が流動し易い。

【0014】尚、上記の表面酸化層が、堆積による融合を阻害しているとする考え方からすれば、圧縮成形した粉体は酸化物の影響が大きく粒度が細かいほどその影響は増大する。それに比べれば、ソリッドのTi金属チタン電極は酸化層の表面に占める割合は小さいので、金属Ti電極でコーティングする事は、効率は良くないが、可能である。Tiソリッド電極は、かなりよく堆積する。また、真空炉等で焼結又は仮焼結したTi電極等もかなり良く堆積する。但し、Tiソリッド電極もTi焼結電極も堆積量(厚さ)は小さく、密着力も後述のTiH<sub>2</sub>には及ばない。すなわち、酸化物の阻害要因は、残っているからと考えられる。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】以上の説明から明らかに、従来の放電加工を用いた表面処理方法においては、Ti等の粉体を圧縮成形した電極の場合は、表面を緻密に覆っている酸化膜(TiO<sub>2</sub>)が存在するため、放電時に酸素が分離したとしても、電極を構成する粉体金属が被処理面に堆積したり相手金属と融合するのを阻止しているものと考えられる。さらに、TiO<sub>2</sub>の熱分解温度は極めて高温であるため(1800℃)、電極体が放電圧力で飛散した場合にTiO<sub>2</sub>のままで、被処理面に射突することが多くなる。また、それだけでなく、放電発生の極間距離が狭くなるため(酸化膜のために放電が発生しにくいので)加工に於ける短絡が多くなり、加工表面を劣化させると共に加工能率を阻害しているものと考えられる。

【0016】本発明は、上記の課題を解決するためになされたもので、焼結超硬合金のようなものに対しても、よく堆積し、しかもその密着力が強固であり、さらに、加工に於ける短絡も殆ど発生せず、加工能率も高く、又仕上げ面粗さも美麗である放電加工による表面処理方法を提供するものである。

【0017】

【課題を解決するための手段】第1の発明の液中放電による表面処理方法は、金属の水素化合物粉末を含む粉末を成形したものを放電電極として用い、炭素の存在する液中で上記電極と被加工物間に放電を発生させ、上記被加工物表面上に上記金属の化合物を含む表面層を形成するようにしたものである。

【0018】第2の発明の液中放電による表面処理方法は、金属の水素化合物粉末を含む粉末を成形したものを放電電極として用い、熱分解して炭素を生ずる高分子材料の存在する液中で上記電極と被加工物間に放電を発生させ、上記被加工物表面上に上記金属の化合物を含む表面層を形成するようにしたものである。

【0019】第3の発明の液中放電による表面処理方法は、第1の発明または第2の発明のいずれかにおいて、水素化合物として電極に含まれる金属に遷移金属を用いるようにしたものである。

【0020】第4の発明の液中放電による表面処理方法は、金属の水素化合物粉末に他の金属、炭化物、窒化物、ほう化物粉末を混合して成形したものを液中放電の電極として用い、炭素の存在する液中で上記電極と被加工物間で放電を発生させ、上記被加工物表面上に高硬度の化合物を含む表面層を形成するようにしたものである。

【0021】第5の発明の液中放電による表面処理方法は、金属の水素化合物粉末に他の金属、炭化物、窒化物、ほう化物粉末を混合して成形したものを液中放電の電極として用い、熱分解して炭素を生ずる高分子材料の存在する液中で上記電極と被加工物間で放電を発生させ、上記被加工物表面上に高硬度の化合物を含む表面層を形成するようにしたものである。

【0022】第6の発明の液中放電による表面処理方法は、第2の発明または第5の発明のいずれかにおいて、熱分解して炭素を生ずる高分子材料に鉱物性油脂もしくは植物性油脂非を用いるようにしたものである。

【0023】第7の発明の液中放電による表面処理方法は、第1ないし第6のいずれかの発明において、電極材料にジルコン、バナジウム、ニオブ、タンタル等の粉末を1種もしくは複合して加えたものを成形して電極として用い、この電極と被加工物間で放電を発生させ、上記被加工物表面上に高靱性の表面層を形成するようにしたものである。

【0024】第8の発明の液中放電による表面処理方法は、第1ないし第7のいずれかの発明において、被加工物と同種の金属粉末を加えたものを成形して電極として用い、この電極と被加工物間で放電を発生させ、上記被加工物の表面の性状を向上するようにしたものである。

【0025】第9の発明の液中放電による表面処理方法は、第1ないし第7のいずれかの発明によって被加工物表面に表面層を形成した後、非消耗電極を用いて2次加工を行い、上記表面層の物性を向上させるようにしたものである。

【0026】第10の発明の液中放電による表面処理方法は、第9の発明において、非消耗電極にグラファイト、銅、タングステン、銀タングステン、銅タングステ

ン、タングステンカーバイドの何れかを用いるようにしたものである。

【0027】第11の発明の液中放電による表面処理方法は、第1ないし第10のいずれかの発明において、被加工物に非鉄金属を用いたものである。

【0028】第12の発明の液中放電による表面処理方法は、第1ないし第10のいずれかの発明において、被加工物に超合金を用いたものである。

【0029】

【発明の実施の形態】

発明の実施の形態1.  $TiH_2$ を圧縮成形した電極として用いた場合の特長な作用効果を述べることにする。 $TiH_2$ は300℃以上の温度に於いて水素が離脱を始める。放電が開始してから終了するまでの時間(通常0.1 $\mu$ s~1000 $\mu$ s)は、放電点の表面はその材料の沸点にあると考えられるので、 $TiH_2$ は完全に分解する。その際Tiおよび分解した水素は、極めて活性の強い化学反応を呈する。すなわち、 $TiH_2$ のような水素化合物は不安定な化合物であり、化学変化の常識から云っても活性度の高い反応を起こす。即ち、発生期の水素が被処理表面を叩くことによって、表面に存在する酸化膜等(超合金や鉄鋼等の表面も、緻密か否かは別として、酸化物等は存在している)を除去(クリーニング)する作用がある。

【0030】また、Tiは全く酸化物を含むことなく、活性を持ったまま被処理面に射突するので、高い密着性をもって堆積することができる。しかも、 $TiH_2$ は本来脆い物質であるから放電発生によって微細化し、 $TiH_2$ 本来の粒度よりも細かくなると考えられる。そのため、同一電気条件で加工した場合、従来のWC-Co圧粉体によるよりも、良い仕上げ面粗さが得られる。従来30~40 $\mu$ mR<sub>max</sub>に対し6~12 $\mu$ mR<sub>max</sub>が得られている。

【0031】しかも、被処理面の最初の状態は、発生期の水素でクリーニングされた被処理金属材料であるが、一旦処理部分が表面を一巡し、TiもしくはTiCで一通りコーティングされると、次からはTiもしくはTiC(油分解による炭素との化合による)の表面となる

表面を研削した超合金(GTi30)の摩耗量 : 2.1mg

チタン金属電極による放電コーティング処理面 : 0.7~1.5mg

$TiN+Ti_2N$ (膜厚2 $\mu$ m)イオンミキシング処理面 : 1.5mg

(注)(摩耗量計測の分解能0.1mgと考えられる)

以上の結果を図3に示す。ここで得られた硬度Hv=600~900は焼入鋼もしくは、焼戻した鋼程度に過ぎないが、その耐摩耗性は著しく高い。母材の超合金の硬度はHv=1500~1800程度と高いけれども、表面を研削しただけの超合金では、上記結果が示すように2.1mgも摩耗する。

【0035】(2)耐摩耗性が著しく向上したことに対する考察

が、これには従来のような $TiO_2$ を含むようなTiで覆われた粒子は全く存在していないことになる。そのため次から行われるコーティングも極めて密着性の高い堆積層となる。このために、超合金に対しても著しく高い密着性を示し、摩耗試験に於いても、従来得られなかった画期的な耐摩耗性を示すことが判明した。

【0032】尚、普通のアーク溶接で超合金の溶接は不可能であるが、放電加工に於いては、放電点が材料の沸点まで達し、しかも、アーク溶接等に比べエネルギー密度が数100倍も高いので、上記のようにクリーニングされていれば密着すると考えられる。

【0033】

【実施例】

実施例1.  $TiH_2$ の粒度10 $\mu$ s以下の粉末を次の条件で圧縮成形する。

直径:15mm, 荷重:11.4トン(約6500kg/cm<sup>2</sup>), 厚み:約5mm

これを銅の棒体に導電性接着剤で接着し放電加工電極として使用する。加工は1次加工のみによる。被処理材料、超合金(WC+TiC+Co:GTi30三菱マテリアル)に対し、次の条件で放電加工を行い、表面に堆積層を形成した。

(1)加工条件、硬度、仕上げ面粗さ、摩耗試験結果

1)加工条件:

放電電流Ip=3.5A, パルス幅 $\tau_p$ =32 $\mu$ s,

加工時間=2分、圧粉体電極極性(-)

2)硬度、仕上げ面粗さ:

ビッカース硬度Hv=600~900(測定圧10g),

堆積層厚さ 13 $\mu$ m, 仕上げ面粗さ 10 $\mu$ mR<sub>z</sub>

3)摩耗試験(大越式ビンデイス方式)結果:

雰囲気 大気中、ピン形状  $\phi$ 7.98mm(0.5cm<sup>2</sup>)

押し付力 0.5Kgf, 押付圧力 1Kgf/cm<sup>2</sup>

摩擦速度 1m/s, ディスク材 SKH-3,

摩耗試験走行25Kmに於いて、摩耗量0mgを得た。

【0034】尚、摩耗試験結果の比較のために超硬材料について摩耗量を示すと次の通りである。

1)このように硬度が低いにもかかわらず耐摩耗性が高いと言う点については、現在のところ明確な解析はできていないのであるが、発明者らは次のように考えている。 $TiH_2$ 粉体電極による液中放電堆積表面は、TiとTiCとから組成されていて、母材の超合金表面とは、酸化物を全く含むことなく密着している。母材面との放電時に於ける反応は、超硬表面も瞬間的にその材料の沸点までになり得るから、堆積したTiとTiCは母

材側にある程度拡散融合することができる。母材との境界面から、堆積層の表面まで（この場合は約 $13\mu\text{m}$ ）の成分組成もTiとTiCであり、酸化物を全く含むことなく密着している。このTi成分は堆積層の最上表面部は気中で酸化され $\text{TiO}_2$ となるものの、内部は活性をもったままのTiとなっている。

【0036】そのため摩耗試験を行うと、ディスク材（SK-3）と接触した時、最上表面部が摩耗除去された後は、ディスク材がTi堆積層側に融合して除去され、被処理表面の方に付着移転すると考えられる。元々被処理面にはTiCも存在しているので、やや軟らかいTi表面を付着移転したディスク材（SK-3）が付着保護していると考えている。

【0037】2）上記のように考察した場合、電気メッキ面の密着性及び放電による加工液の分解水素との論理上の相違点を述べておかなければならない。電気メッキもメッキ金属は陰極に析出する。その場合、メッキ水溶液の分解による発生期の水素によって陰極面もクリーニングされる筈であるが、メッキの密着性は高くはない。むしろ水素脆性によって母材及びメッキ表面が脆くなることが知られている。これは、メッキも表面はクリーニングされるかも知れないが、高温高压ではないために、メッキ金属が、母材に融合拡散することはできないためと考えてよい。

【0038】3）また、放電加工によって、加工油が分解する場合には、炭素と水素に分かれ、陽極側は炭素が多く析出するから、陰極には水素が射突してクリーニングする事になるのではないかと云うことである。この作用は無視できない。たしかに鉄鋼表面にWC+Cの圧粉体を堆積させた際に、著しい密着性の高い堆積層を得ている。しかしながら、これを超硬合金表面に堆積させようとしても、高い密着性は得られなかった。また、単なるチタン粉の圧粉体電極で鋼材に堆積させようとしても、よく堆積する条件を見い出すことはできなかった。このような実験結果より、液中放電によって分解した水素では、超硬合金への堆積は不可能であったことから、チタン粉のように表面が酸化膜で覆われているものの還元作用までは不可能であると考えられる。

【0039】実施例2. 次に放電電気条件を変えた場合の、TiH<sub>2</sub>圧粉体電極による実験結果を示す。加工は1次加工のみによる。

(1) 電極極性を変えた場合

TiH<sub>2</sub>の圧粉体成形条件は実施例1と同様

1) 圧粉体電極極性(-)

放電電流 $I_p=10\text{A}$ 、パルス幅 $\tau_p=32\mu\text{s}$

加工時間=5分のとき

被処理表面の硬度 $H_v=670\sim900$  (測定圧 $10\text{g}$ )

2) 圧粉体電極極性(+)

同上電気条件にて

被処理表面の硬度 $H_v=1450\sim1550$  (測定圧 $10\text{g}$ )

上記1) 2) より極性の変更により硬度も変わる。

【0040】(2) 放電電流を大きくし、パルス幅を非常に小さくした場合

放電電流 $I_p=45\text{A}$ 、パルス幅 $\tau_p=0.5\mu\text{s}$

加工時間=2分、圧粉体電極極性(-)

被処理表面の硬度 $H_v=2000\sim3000$  (測定圧 $10\text{g}$ )

被処理表面の硬度 $H_v=1300\sim2000$  (測定圧 $50\text{g}$ )

堆積厚み  $2\mu\text{m}$ 、仕上げ面粗さ  $6\mu\text{mRz}$

測定荷重が小さい場合に硬度大であり、荷重大で少し軟らかくなるのは、表面が硬く内部が少し軟らかい傾向を持つと云うことであり、硬さに傾斜性を形成していることになる。これは、実用の際、熱膨張や衝撃等に対して強いとされている。

【0041】(3) 上記(1) (2)の結果より、表面を著しく硬くし、内部に入るに従い充分に軟らかくし、傾斜性を著しく高める手段として、はじめに上記(1)の1)の条件とし、次に(2)の条件とする加工工程が存在する。あるいは、電極極性を(+) (-)に変えるなどの方法がある。

【0042】実施例3. TiH<sub>2</sub>の圧粉体電極による鋼材への放電表面処理の実験結果を示す。

(1) TiH<sub>2</sub>の圧粉体電極を用いて、実施例1と同様の条件にて鋼材（SK-3）に放電表面処理（1次加工のみ）を行った。

放電電流 $I_p=3.5\text{A}$ 、パルス幅 $\tau_p=32\mu\text{s}$

加工時間=5分

被処理表面の硬度 $H_v=900\sim1000$  (測定圧 $10\text{g}$ )

堆積厚み  $47\mu\text{m}$ 、摩耗試験結果の摩耗量 $0\text{mg}$

(2) 上記実施例3. の(1)の条件にて鋼材（SK-3）に加工処理後、グラファイト電極によって2次加工を行った結果を示す。2次加工条件は

放電電流 $I_p=3.5\text{A}$ 、パルス幅 $\tau_p=4\mu\text{s}$

加工時間=5分、グラファイト電極の極性(-)

被処理面の硬度 $H_v=1600\sim1750$

これより、2次加工を行えば硬度が著しく上昇していることが判る。銅電極で2次加工を行ったものも、同様に硬度が上昇した。

【0043】この理由は、2次加工により新しいTiもしくはTiCが堆積しない状態で、加工油が分解して生じたCが被覆層中の残留Tiと結合して被覆層中のTiCの占める割合が増加するからである。

【0044】発明の実施の形態2. TiH<sub>2</sub>に他の金属、炭化物、窒化物、ほう化物を混合した圧粉体電極を用いた実施例を示す。TiH<sub>2</sub>が有している上記の優れた特性をさらに拡張するために

- (1) 液中放電により炭化物になり得る金属 (例: Ti, Nb, V, Zr)
- (2) 炭化物 (例: TiC, TaC, NbC, VC, BC, B<sub>4</sub>C)
- (3) 窒化物 (例: TiN, hBN, CBN)
- (4) ほう化物 (例: TiB<sub>2</sub>, ほう酸H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>, ほう砂Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O)
- (5) イットリア (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

をTiH<sub>2</sub>に混合して圧粉体電極を形成した実験を多く行った。その中の代表例として、TiB<sub>2</sub>混合のもの、TiNを混合のもの、及びTiB<sub>2</sub>とTiNを合わせて混合したものを示す。

【0045】1次加工のみの場合も硬度は超合金以上であるが、グラファイト電極等(銅やタングステン等の電極でもよい)で2次加工を行うと、硬度は更に向上し、表面はダイヤモンドの1/2 (CBNと同等Hv5000以上)となり、内部が柔らかくなると云う傾斜性を持つことが判った。

#### 【0046】実施例4.

電極材料: TiH<sub>2</sub>+TiB<sub>2</sub> (7:3重量比)

1) 圧粉体加圧条件等は実施例1と同様で、1次加工のみを行った場合

電気条件: Ip=5.5A, tp=32μs, 加工時間=5分では

硬度: Hv=1850~2500 (荷重10g), 厚み: 24~28μm及び

硬度: Hv=1650~2500 (荷重50g) が得られた。

これを実施例1と同様摩耗試験を行った結果、被処理面の摩耗量は0mgであった。また、超硬バイト(三菱マテリアルUTi20)のすくい面、前逃げ面にそれぞれ2分間宛上記の放電処理を行い、旋盤による切削試験を行い、切削工具への適応性を調べた。その結果、次の切削条件に於いて放電処理しないものと比べ、1.9倍の長寿命を示した。

【0047】また、電気条件: Ip=8A, tp=8μs, 加工時間=5分では、次の切削条件に於いて放電処理しないものと比べ、2.8倍の長寿命を示した。

切削条件: 被切削材 S45C, 切り込み 0.5mm  
送り 0.3mm/rev, 切削速度 160m/min  
乾式切削

寿命判定: 切削距離7Kmに於ける前逃げ面の摩耗幅  
(一般にVBとして示される)

【0048】2) 上記の1次加工後、グラファイト電極で5分間次の電気条件で加工した

電気条件: Ip=3.5A, tp=4μs, 加工時間=5分

硬度: Hv=2100~5100 (荷重10g), 圧粉体電極 (-)

Hv=1500~3000 (荷重50g), 厚み32~

36μm

硬度Hv=5000と云うのは、ダイヤモンドの10000に次ぐものであり、CBNの5000に匹敵している。この場合も表面が著しく硬く、内部に入るに従って次第に軟らかくなる傾斜性硬度分布を示しており、表面硬度と靱性とを兼ね備える性質をもっているのも極めて有用である。

#### 【0049】実施例5.

電極材料: TiH<sub>2</sub>+TiN (7:3重量比)

1) 1次加工条件:

電気条件: Ip=5.5A, tp=32μs, 加工時間=5分

硬度: Hv=1050~1800 (荷重10g), 電極 (-)

一次加工のみの時は、TiB<sub>2</sub>混入程ではないがこれはTiB<sub>2</sub>を混入したときに次いで硬度が高い。

2) 上記一次加工の後、グラファイト電極で2次加工を行った場合の硬度はHv=1700~2300程度となる。

#### 【0050】実施例6.

電極材料: TiH<sub>2</sub>+TiB<sub>2</sub>+TiN (2:1:1)

1) 1次加工のみによる硬度

加工条件は実施例1と同様、加工時間=5分

硬度 Hv=2000~2300 (荷重10g)

厚さ 12~18μm

2) 2次加工をグラファイト電極で行った場合

加工条件は実施例1と同様、加工時間=5分

硬度 Hv=2550~6050 (荷重10g)

厚さ 14~18μm

測定荷重を高くとり50grとするとHv=1800程度に低下するので、これも傾斜性をもっていることが明らかである。

【0051】発明の実施の形態3. 以上述べた実施の形態に於いては、耐摩耗性を高めることを目的としている。TiH<sub>2</sub>圧粉体の1次加工では硬度はそれほど高くなくとも、密着性が著しく強いためと考えるが、耐摩耗性が高いと云う結果は得られている。さらにTiB<sub>2</sub>等を添加した場合は高硬度で耐摩耗が高い。硬度が高すぎて脆性破壊の恐れがあるような場合には、靱性を賦与するために、Nb, Ta, もしくはNbC, TaC等を加えるのが有効とされている。(これは、超硬工具の方で知られている知識である)

【0052】Ta, Nb, VをTiH<sub>2</sub>に10%程度加えて実施例1と同一条件で加工を行った結果はTa, NbでHv=600~700, Vで900と硬度は上昇しないが、表面をハンマー等で打撃しても欠落しにくいことから、靱性も向上していると見られる。厚みも5分加工で10~20μmと安定加工状態で堆積する。

【0053】Nb, TaC, VC等も切削工具では、断続切削に対する靱性向上のために、有効とされているの

で、この実験に於いても、10%程度の重量比で加えてみた。その結果、 $Hv=900\sim1050$ 程度と、あまり高くないが、5分加工で、 $20\mu m$ 以上 $30\mu m$ 程度の厚みに安定状態で堆積され、打撃等に対しても強靱である。

【0054】発明の実施の形態4. 以上述べたように $TiH_2$ を基本として、単体もしくは、 $TiB_2$ 、 $TiN$ などを加えることによって、より高い硬度の表面堆積層を得られることが明かとなった。 $TiH_2$ が被処理材料に対して密着する理由は、発明の実施の形態の項で前述の通り、水素化合物が分解するときに生ずる発生期水素イオンによる堆積表面の還元作用と、分解した $Ti$ が極めて活性化されていることによるものである。また、 $Ti$ が放電発生の際微細化するために、母材への接触実効面積が大きくなることも作用しているものと思われる。さらに、 $Ti$ の微細化によって堆積した組織が細くなるため、仕上げ面粗さも精細になり易いという特色もある。

【0055】この原理を拡張すれば、金属の水素化合物を用いて表面処理に使用することができる。表面処理に使用できると考えている水素化合物は次のようなものである。

$ZrH_2$ ,  $VH$ ,  $VH_2$ ,  $NbH$ ,  $TaH$ ,  $FeTiH_2$ ,  $LaNi_5H_6$ ,  $TiMnH_2$ ,  $NaBH_4$

この内、一例として $ZrH_2$ について実験を行ったので実施例6として述べる。 $Zr$ は耐熱性、耐蝕性に優れ、熱中性子の減速剤として、原子炉にも使用される。切削工具、ベアリング、熱機関耐熱摩耗部分、ポンプ部品等に使用される。

【0056】実施例7.  $ZrH_2$ の粉末を実施例1と同じ条件で圧粉体とし（圧縮圧力 $6,500\text{ Kg/cm}^2$ ）、鋼材SK-3に対し、 $I_p=5.5\text{ A}$ ,  $\tau_p=32\mu s$ で加工し、極めて安定な加工状態でよく堆積する。5分加工で厚み $8\sim10\mu m$ 、硬度 $Hv=660\sim690$ でそれ程高硬度ではないが、これだけでも高い耐摩耗性を示している。高硬度を必要とする場合には、グラファイト電極等により2次加工を行えば、硬度は上昇する。2次加工を行った場合の電気条件は $I_p=3.5\text{ A}$ ,  $\tau_p=4\mu s$ 、グラファイト電極（-）により、硬度 $Hv=1350\sim2000\sim2350$ が得られる。

【0057】発明の実施の形態5. アルミニウム、亜鉛、あるいは鉄鋼（特に軟鋼）表面に、それほど高い硬度でなくともよいが、耐摩耗性の高い表面等を必要とする場合がある。例えば、アルミニウムならば、アルミニウムエンジンの耐摩耗部分、亜鉛ならば、亜鉛で形状が作られている金型、軟鋼で作られている機械部品の表面を、さほど硬くなく、耐摩耗を加えたい場合がある。このような場合に $TiH_2$ 粉末と表面処理を必要とする金属の粉末を混合して使用すると、密着力の高い、母材よりは硬度の高い表面被膜が形成される。具体例としてアルミニウム上に $TiH_2+Al$ の圧粉体電極による例を

述べる。

【0058】実施例8. 被処理素材 $Si$ を11%含むアルミダイカスト材料 $TiH_2$ 対 $Al$ の重量比3:7の圧粉体電極を使用する。電流 $I_p=5\text{ A}$ ,  $\tau_p=32\mu s$ 程度の時は、硬度も $Hv=400\sim600$ 程度であるが、 $I_p=20\text{ A}$ ,  $\tau_p=260\mu s$ 程度の時は表層部は、 $Hv=1400$ 程度にも達する。この電極組成で亜鉛に処理しても、同様の結果が得られる。

【0059】発明の実施の形態6. 非鉄金属の中に超合金（超合金）といわれるものがあり、この材料も、放電表面処理技術の対象となる。すなわち、 $Ti$ と6% $Al$ 4% $V$ の材料は $100\text{ kg/mm}^2$ 程度の引っ張り強度があり、ビッカース硬度 $Hv=260$ 程度である。これに $ZrH_2$ の圧粉体電極で表面処理を行い、面積 $1.7\text{ cm}^2$ の電極で、 $I_p=5.5\text{ A}$ ,  $\tau_p=32\mu s$ で加工し、硬度 $Hv=660\sim690$ 、厚み $10\mu m$ を得ている。尚、グラファイト電極で二次加工を行うと $Hv=1350\sim2000$ 程度が得られている。この加工を $Ni-Al-Ti-Nb-Ta$ 合金に対し放電被覆し、同様の結果を得ている。

【0060】以上の本発明に於いて、被処理材料（電極と対向して放電を発生する物質）は、鉄鋼及び特殊鋼、超硬合金、サーメット、アルミニウム及びその合金、亜鉛及びその合金、銅及び銅合金、並びに $Ni$ ,  $Co$ 等を主成分とする超耐熱合金（超合金とも呼ぶ）が対象となる。いわゆる非鉄材料及び非鉄合金も対象となる。

【0061】

【発明の効果】以上の如く、 $Ti$ ,  $Zr$ ,  $V$ ,  $Nb$ ,  $Ta$ 等の金属もしくは水素化合物を圧粉体として形成して、液中放電を行うことにより、鉄鋼、超硬合金等の表面に強力な密着力を持つ数 $\mu m\sim$ 数 $10\mu m$ の厚みを持つ堆積層を形成することができる。この堆積層は著しく耐摩耗性が良い。また、仕上げ面粗さも同一電気条件で行った他の例（ $WC+Co$ ）に比べ良好で、 $1/2\sim1/3$ の粗さとなる。また、上記の水素化合物の中に、硬度を上昇させるために、 $TiB_2$ ,  $TiN$ ,  $TiC$ ,  $TaC$ ,  $NbC$ ,  $VC$ などを混入すれば、更に硬度を上昇させることができる。 $Ta$ ,  $Nb$ ,  $V$ の金属を圧粉体成分に加えれば、靱性が向上する。グラファイト電極や銅電極で2次加工を行えば、50%以上から2倍程度まで硬度が上昇する。

【図面の簡単な説明】

【図1】  $WC+Co$ の混合物の圧粉体を電極として1次加工及び2次加工を行う原理を示す図である。

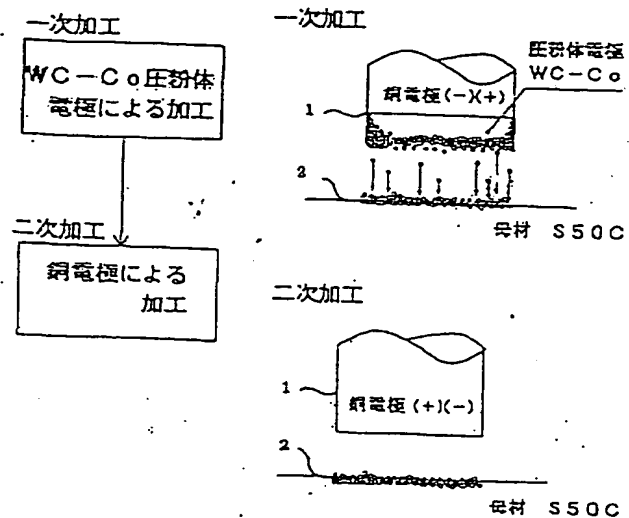
【図2】 圧粉体を電極に用いた場合の1次加工後及び2次加工後における被処理材の処理層断面の顕微鏡写真である。

【図3】 摩耗試験結果の比較を示す図である。

【符号の説明】

1 電極、2 母材

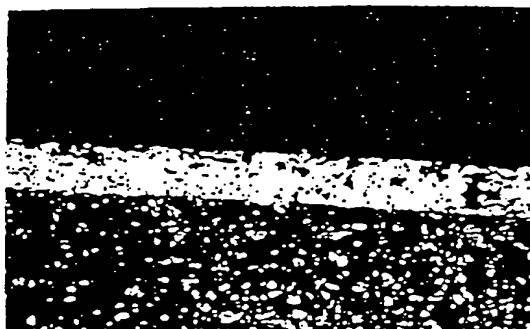
【図1】





【図2】

WC + Co 圧粉体による  
1次加工及び2次加工後の断面顕微鏡写真



(a) 堆積 (1次加工)  
Hv 1410



(b) 再熔融加工 (2次加工)  
Hv 1750



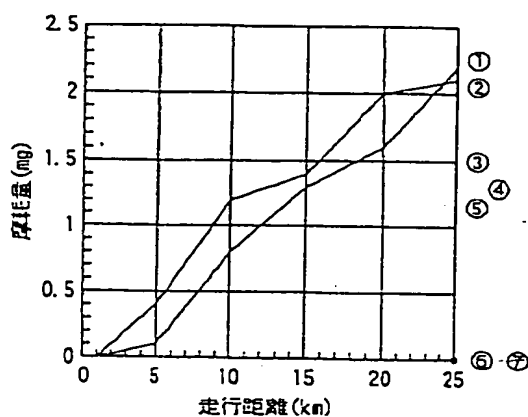
(c) 再熔融加工 (2次加工) の拡大写真

BEST AVAILABLE COPY

【図3】

## 摩擦摩耗試験結果

(a) 放電 (超硬材 GTi30)

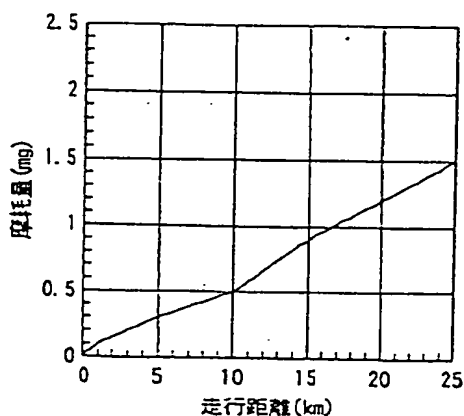


(b) イオンミキシング (超硬材 GTi30)

TiN + Ti<sub>2</sub>N 膜厚 2 μm

硬度 HV3500 程度

—— Ion - mixing



- ①② 研削加工した未処理表面  
 ③④⑤ Ti金属電極による放電処理によるもの  
 ⑥ TiH<sub>2</sub>圧粉体電極による放電処理によるもの  
 ⑦ TiH<sub>2</sub> + TiB<sub>2</sub>圧粉体電極による放電処理によるもの

## 摩耗試験条件

摩耗試験 (大越式ピンディスク方式)

ピン形状: 7.98mm φ (0.5cm<sup>2</sup>)押付け力: 0.5kgf よって押付け圧力 1kgf/cm<sup>2</sup>

摩擦速度: 1m/s

ディスク材: SK-3

雰囲気: 大気中

フロントページの続き

- (72) 発明者 斎藤 長男  
 愛知県春日井市岩成台九丁目12番地の12  
 (72) 発明者 毛利 尚武  
 名古屋市天白区八事石坂661-51  
 (72) 発明者 砂田 洋尚  
 名古屋市瑞穂区田辺通3-44 三明荘10号  
 室

- (72) 発明者 真柄 卓司  
 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
 菱電機株式会社内  
 (72) 発明者 後藤 昭弘  
 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
 菱電機株式会社内